

US 5,656,689
Com. US 5,648,420
US 5,703,157

P. 39

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

D21H 19/56

C08F236/04 C08F 2/22

B41M 5/155 C09J125/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98105225.8

[43]公开日 1999年2月10日

[11]公开号 CN 1207430A

[22]申请日 93.1.9 [21]申请号 98105225.8

分案原申请号 93101703.3

[30]优先权

[32]92.1.10 [33]JP [31]21955/92

[32]92.1.27 [33]JP [31]37059/92

[32]92.2.3 [33]JP [31]47999/92

[32]92.6.18 [33]JP [31]186054/92

[32]92.6.30 [33]JP [31]197849/92

[71]申请人 住友道株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 藤原渡 兵田顺恒

山崎健一 北村典子

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 共聚物胶乳的制法、产品及其用途

[57]摘要

共聚胶乳的制法,其特征在于环内含有 1 个不饱和键的环状不饱和烃存在下,使脂肪共轭二烯系单体和可与其共聚的其它单体进行乳液聚合。该胶乳可用作粘合剂组合物,纸张涂布用组合物,地毯背衬用粘合剂组合物,石棉纤维基本材料用粘合剂组合物,凹版印刷用纸张涂布组合物,压敏复写纸用显色剂组合物等。

权 利 要 求 书

1. 一种凹版印刷用纸涂布组合物, 所述组合物含有颜料和作为
5 粘合剂的共聚物胶乳, 其特征在于, 所述共聚物胶乳是在环内有一个不饱和键的环状不饱和烃的存在下, 使 30-80 重量%脂肪族共轭二烯系单体、0.5-10 重量%的乙烯系不饱和羧酸单体和 10-69.5 重量%的可与这些单体共聚的其它单体进行乳液聚合, 而且, 相对于所述 100 重量份的单体混合物, 使用 0.05-10 重量份的链转移剂, 由此制得的共聚物胶乳。

10 2. 一种压敏复写纸用显色剂组合物, 所述组合物含有颜料、显色剂和作为粘合剂的共聚物胶乳, 其特征在于, 所述共聚物胶乳是在环内有 1 个不饱和键的环状不饱和烃的存在下, 使 20-60 重量%的脂肪族共轭二烯系单体、0-20 重量%的丙烯腈系单体、1-20 重量%的乙烯系不饱和羧酸和 0-79 重量%的可与这些单体共聚的其它单体进行乳液聚合, 而且相对于 100 重量份所述单体混合物使用了 0.05-10
15 重量份的链转移剂, 从而制得的共聚物胶乳。

3. 一种共聚物胶乳的制备方法, 其特征在于, 在环内有 1 个不饱和键的环状不饱和烃存在下, 使

10-80 重量%的脂肪族共轭二烯系单体、

20 0.5-10 重量%的乙烯系不饱和羧酸单体、以及

10-89.5 重量%的可与这些单体共聚的其他单体,

所组成的单体组合物进行乳液聚合之际, 在单体添加完了之后,
加入一部分链转移剂, 其加入量是相对于 100 重量份的单体混合物,
使用 0.05-10 重量份的链转移剂。

25 4. 一种共聚物胶乳的制备方法, 其特征在于, 在环内有 1 个不饱和键的环状不饱和烃存在下, 使下述单体混合物

(1) 10-80 重量%的脂肪族共轭二烯系单体、

(2) 0.5-10 重量%的乙烯系不饱和羧酸单体、以及

(3) 10-89.5 重量%的可与这些单体共聚的其他单体,

30 进行乳液聚合之际, 在含有上述(1)成分的单体混合物添加完了之后, 再加入不含成分(1)的单体混合物和一部分链转剂, 其加入量相对于 100 重量份的上述单体混合物, 使用 0.05-10 份的链转移剂。

5. 一种含有由权利要求 3 或 4 所述制备方法制得的共聚物胶乳的粘合剂组合物。

6. 一种含有由权利要求 3 或 4 所述制备方法制得的共聚物胶乳的纸张涂布用组合物。

5 7. 一种含有由权利要求 3 或 4 所述制备方法制得的共聚物胶乳的地毯挂里用粘合剂组合物。

8. 一种含有由权利要求 3 或 4 所述制备方法制得的共聚物胶乳的石棉纤维基体材料用粘合剂组合物。

说明书

共聚物胶乳的制法、产品及其用途

5 本发明涉及共聚物胶乳的新的制备方法以及使用由该制备方法所获得的共聚物胶乳的各种用途。

众所周知，以丁二烯作为主要成分的所谓丁二烯系共聚物胶乳，在纸张涂布领域、地毯的背面上浆，或者石棉纤维基本材料的应用等方面，被广泛地用作粘合剂。

10 在这种用途中，对于粘合剂所要求的性能是包括多方面的，鉴于这种情况，通常是改变丁二烯系共聚物胶乳的组成或结构来满足其性能的要求。

15 这些共聚物胶乳，通常都是通过乳液聚合制备，但是，在这种情况下，由于构成共聚物胶乳的单体混合物的组成、各种添加剂的种类和用量呈现的若干差异，会在聚合物胶乳中产生微细凝固物之类的问题。

这样的微细凝固物附着在反应器上，从而在反应过程中带来种种不良的影响，同时在最终的各种用途中也带来种种弊端。

20 即，在纸张涂布领域中，这样的凝固物一多，就会在刮涂时产生条纹故障或污染涂膜器和研光机处理时的污染以及印刷时产生覆盖物堆积等问题。

25 另外，这些共聚物胶乳，可用作簇绒地毯或针刺地毯等地毯挂里的粘合剂，也可以作为用作汽车缓冲垫材料、土木建筑的底板或工业过滤器等使用的石棉纤维基体材料所用的粘合剂，但是，即使在这些用途中共聚物胶乳中的微细凝固物也会给粘接强度和耐水性带来恶劣的影响。

这样，共聚物胶乳中的微细凝固物，由于污染反应器，同时又对最终各种用途带来种种弊端，所以通常通过过滤工序来将其除掉。

30 但是，过滤工序是既复杂，而且所能除掉的微细凝固物的量也是有限的，所以，完全除掉这种微细凝固物是困难的。无奈只好使其生产率下降了。

另外，在纸张涂布领域里，在制成涂布纸时，从工艺合理方面

考虑，正在推行涂布速度的高速化，因而一直在寻求一种高速涂布适应性好的纸张涂布用的组合物。

另外，不仅涂布速度高速化，而且对于涂布纸的印刷速度也要求高速化，因此一直在寻求一种比以往更为优良的高速印刷适应性。

5 即，对于纸张涂布用的组合物而言，要求它在高布涂布时具有优良的流动性和机械的稳定性，而对于涂布纸而言，则要求它具有优异的粘接强度，耐起泡性和印刷光泽。

10 在这些当中，特别是关于粘接强度，是通过加大作为共聚物胶乳中一个成分的脂肪族共轭二烯(丁二烯)的比例来进行改进。这是通过加大共聚物胶乳的粘接性的办法而使粘接强度提高的，但是用该方法，在制造涂布纸时，将会成为引起如下所述的操作上的问题的一个原因。

15 通常，用于印刷用纸的一半以上是两面涂面和布纸。在这样的两面涂布中，首先用第一台涂布机进行单面涂布，干燥之后，是用第二台涂布机进行涂布背面的过程，这将发生表面的涂布层附着和堆积在支持着纸的辊上，从而发生污染辊的所谓上胶辊被污染的现象。发生此种辊污染时，不仅会使涂布纸的平滑性、光泽等特性下降，而且还会发生由于清洗该污染辊而必须中断涂布工序的情况，从而招致操作性下降。

20 这种上胶污染现象，其产生的重要原因之一也是由于作为粘接剂使用的共聚物胶乳的粘着性所致，这样，就应该提高涂布纸的粘接强度，而仅仅采用加大共聚物胶乳中的脂肪族共轭二烯比例的办法时，其结果是助长上胶辊污染的发生。

25 因此，为要解决此问题，一直在探讨改进上述共聚物胶乳的办法，但是以往的共聚物胶乳都不十分令人满意。

因此，人们热切地寻求能提供一种可以与近年来的印刷高速化相适应的粘接强度与耐上胶辊污染性相均衡的优良的涂布纸用的共聚物胶乳。

30 另外，这些共聚物胶乳，常常由于作为链转移剂而使用的烷基硫醇所引起的气味而使其有了问题。特别是，由于这种气味将使最终产品的商品价值下降，因此人们在寻求一种气味少的共聚物胶乳。

另外凹版印刷，是将填于版的凹下部分的油墨刷到纸上的所谓

的凹版印刷。它比胶版印刷(平版印刷)的油墨进入量大, 所以其色调的再现性也好, 可以得到一种有充实感的富于表现力的印刷物。因此, 近年来的杂志的彩色化与直观化相结合而迅速的扩大起来。

为了充分地发挥这种凹版印刷的特征, 所以通常使用对于凹版印刷适应性好的凹版印刷用涂布纸。在设计凹版印刷用的涂布纸时, 通过改善其平滑性、缓冲性、吸油性等性能, 以使印刷时尽可能减少从凹版的各个小单元油墨转印遗漏的所谓疵点, 从而使其在印刷适应性方面远优于普通的涂布纸, 但是由于近年来印刷速度的高速化, 所以要求更好的凹版印刷适应性。

另一方面, 即使在这些凹版印刷用涂布纸的生产工程中, 为了提高生产率, 至今也一直做以高速度进行涂布的试验。但是, 随着涂布速度的增大容易发生起因于涂料流动性和保水性的称做条纹或渗色的操作上的问题; 并且作为最终产品的涂布纸的凹版印刷适应性也下降了, 因此一直强烈希望解决这些问题。

另外, 通常的压敏复写纸是由背面涂有含有溶于有溶剂(胶囊油)中的给电子性的无色或淡色的隐色体染料的微细胶囊的上层用纸和表面设置含有接受电子性的显色剂的显色层的下层用纸所组成, 并使这两种涂布面相对地叠合, 当通过加园珠笔或打字机等加压时, 被加压部分的胶囊破裂, 由于含有隐色体染料的胶囊油转移到显色层, 并进行发色反应, 从而便得到了印字记录。

这种压敏复合纸, 由于与过去所使用的碳素纸的复写方式相比, 不仅外表美观, 而且还不弄脏衣服和手, 因此广为普及使用。压敏复写纸, 由于具有上述特性, 因此作为发票用纸被最广泛地使用, 但是, 这种场合下需要一次复写数张。这种场合是将显色层涂于表面上, 而且将胶囊涂于背面的所谓的中间用纸 1 至数张插入到上层用纸和下层用纸之间可以顺利进行复写。但是由于插入这样的中间用纸越多, 传入下层用纸的印压力或笔压力就越小, 所以会产生发色性下降的问题。

另外, 这种压敏纸, 常常有在户外使用的情况, 特别是在冬季寒冷地带使用时会发生刚复写完后的所谓低温初期发色性低劣化的问题。另一方面, 通常向中间用纸和下层用纸的显色层上进行胶版印刷的情况较多, 当显色层的粘接强度低时, 就会在印刷时发生纸

张脱落或粉末落下之类的问题，为了解决这些问题，如在特开昭 60-24992 号和特开昭 61-83093 号中披露的那样，是在深度尝试使用一种具有特定的胶乳和特定的粒子直径的颜料的方法。但是，即使采用这些方法，也不能充分地改善低温初期发色性的问题。

5 本发明者们对上述问题进行深刻研讨后发现，通过下列方法可以解决上述问题，于是便达到了本发明之目的。所说的方法是：通过在特定化合物的存在下使单体混合物进行乳液聚合，然后在该乳液聚合过程中在含脂肪族共轭二烯单体的单体混合物添加结束之后，再加入不含该成分的单体混合物，另外在该乳液聚合过程中单
10 体添加完之后再加入一部分链转移剂。

下面，详细地说明本发明。

作为本发明中的脂肪族共轭二烯系单体，可列举的有 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯代 1,3-丁二烯等，并且可以以一种或两种以上来进行使用。特别好的是 1,3-
15 丁二烯。

作为乙烯系不饱和羧酸单体可列举的有：丙烯酸 2-甲基-丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等的一羧或二羧酸(酸酐)。

作为可与上述脂肪族共轭二烯系单体和乙烯系不饱和羧酸单体共聚的其它单体为至少一种选自链烯基芳香族单体、不饱和羧酸烷基酯单体、含有羟烷基的不饱和单体、丙烯腈单体、不饱和羧酸酰胺单体等。
20

作为链烯基芳香族单体，可列举的有：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基- α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基苯等，并且可以以一种或两种以上来进行使用。特别好的是苯乙烯。

25 作为不饱和羧酸烷基酯单体，可列举的有：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、衣康酸二甲酯、富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯等，并且可以以一种或两种以上来使用。特别好的是
30 甲基丙烯酸甲酯。

作为含有羟烷基的不饱和单体，可列举的有： β -羟乙基丙烯酸酯、 β -羟乙基甲基丙烯酸酯、丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丙

酯、丙烯酸羟基丁酯、甲基丙烯酸羟基丁酯、3-氯代-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、二-(乙二醇)马来酸酯、二-(乙二醇)衣康酸酯、2-羟乙基马来酸酯、双(2-羟乙基)马来酸酯、2-羟乙基甲基马来酸酯等，并且可以以一种或两种以上来进行使用。特别好的是 β -羟乙基丙烯酸酯。

作为丙烯腈单体，可列举的有：丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯代丙烯腈、 α -乙基丙烯腈等，并且可以以一种或两种以上来进行使用。特别好的是丙烯腈。

作为不饱和羧酸酰胺单体，可列举的有：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺，N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等，并且可以以一种或两种以上来进行使用。特别好的是丙烯酰胺。

在上述单体组成中没有特别的限制，但是特别好的组成是在本发明共聚物胶乳的各种制法中要求的脂肪族共轭二烯系单体为 10-80 重量%、乙烯系不饱和羧酸单体为 0.5-10 重量%和可与这些单体共聚的其它单体为 10-89.5 重量%。

脂肪族共轭二烯系单体不足 10 重量%时，其粘接强度有变差的倾向，而超过 80 重量%时，则其耐水性有变差的倾向，这些都是不能令人满意的。

乙烯系不饱和羧酸单体不足 0.5 重量%时，其机械稳定性低劣，而超过 10 重量%时，则其胶乳的粘度有变高的倾向，这些都是不能令人满意的。

可共聚的其它单体不足 10 重量%时，其耐水性有变差的倾向，而超过 89.5 重量%时，则其粘接强度有变差的倾向，这些都是不能令人满意的。

另外，特别是作为本发明的凹版印刷用的粘合剂使用的共聚物胶乳的单体组成是脂肪族共轭二烯系单体为 30-80 重量%，乙烯系不饱和羧酸单体为 0.5-10 重量%以及可与这些共聚的其它单体为 10-69.5 重量%。

脂肪族共轭二烯系单体不足 30 重量%，所得到的涂布纸的凹版印刷适应性差，而超过 80%时，则在涂布纸的超级研光处理时将发生所不希望的辊污染现象，乙烯系不饱和羧酸单体不足 0.5 重量%时，

共聚物胶乳的机械稳定性差，而当超过 10 重量%时，则由于共聚胶乳的粘度变高，所以是所不希望的。可共聚的其它单体不足 10 重量%时，在所得的涂布纸的超级研光处理时，将发生辊污染现象，而超过 69.5 重量%时，涂布纸的凹版印刷适应性差，这些都是所不希望的。

另外，作为本发明的压敏复写纸用的粘合剂使用的共聚物胶乳单体组成是：脂肪族共轭二烯系单体为 20-60 重量%、丙烯腈系单体 0-20 重量%、乙烯系不饱和羧酸单体为 1-20 重量%以及可与这些单体进行共聚合的其它单体为 0-79 重量%。

脂肪族共轭二烯系单体不足 20 重量%时，其粘接强度差，而超过 60 重量%时，其发色性差，这些都是所不希望的。丙烯腈系单体超过 20 重量%时，其粘接强度差，这些都是所不希望的。乙烯系不饱和羧酸单体不足 1 重量%时，其机械稳定性差，而超过 20 重量%时，则其粘接强度低劣，这些都是所不希望的。可共聚的其它单体超过 79 重量%时，粘接强度差，不好。另外，作为本发明的压敏复写纸用粘合剂而使用的共聚物胶乳，从其发色性，印刷适应性方面看，其凝胶含量的优选范围为 50-100%。

另外，特别是通过本发明又一制法，即采用单体添加结束之后进行添加部分链转移剂这样的方法，可以得到具有更优异的耐起泡性和粘接强度互相均衡的共聚物胶乳。

另外，在该场合下，单体添加结束之后，所添加的链转移剂的量相对于所用的全部链转移剂的量的比例，虽然没有特别的限制，但最好为 30 重量%以下。

本发明的另一制法，即，在上述单体中，当采用首先添加含脂肪族共轭二烯系单体成分(1)的单体混合物，然后在该添加结束后再添加不含成分(1)的单体混合物这种方法的情况下，可以得到粘接强度与耐上胶辊污染性之间的平衡特别优异的共聚物胶乳。

再者，在该场合的后一半时间里所添加的不含成分(1)的单体混合物的量，相对于全部单体的使用量(合计)，最好为 3-40 重量%的范围。

作为用于本发明的链转移剂，可以列举的有：正一己硫醇、正一辛硫醇、叔一辛硫醇、正一十二烷基硫醇、叔一十二烷基硫醇、

正一硬酯酰基硫醇等烷基硫醇、二甲基黄原酸二硫化物、二异丙基黄原酸二硫化物等黄原酸化合物、 α -甲基苯乙烯二聚物、萘品油烯或，四甲基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、四甲基秋兰姆单硫化物等秋兰姆系化合物、2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚等苯酚系化合物、烯丙醇等烯丙基化合物、二氯甲烷、二溴甲烷、四氯化碳、四溴化碳等卤代烃、 α -苄氧基苯乙烯、 α -苄氧基丙烯腈、 α -苄氧基丙烯酰胺等乙烯基醚、三苯基乙烷、五苯基乙烷、丙烯醛、三聚丙烯醛、巯基乙酸、硫代苹果酸、2-乙基-己基巯基乙酸酯等，并且可以以一种或两种以上来进行使用。

对于这些链转移剂的用量是没有任何限制的，可以根据对共聚物胶乳所要求的性能来进行适当的调整。但是最好是相对于 100 重量份的单体混合物，为 0.05-10 重量份。

在本发明中使用的环内具有一个不饱和键的环状不饱和烃，在聚合结束之后，其大部分因未反应而残留着，由于必须回收该未反应物，所以其沸点最好在 140℃ 以下。可举出的具体实例有：环戊烯、环己烯、环庚烯、4-甲基环己烯、1-甲基环己烯等，特别优选使用的为环戊烯、环己烯、环庚烯。

本发明中的上述化合物的使用量，相对于 100 重量份的单体混合物，为 0.1-30 重量份。如果不足 0.1 重量份，本发明的效果表现的不充分，另外，如果超过 30 重量份，那么作为未反应物而残留的该化合物的量也相应对地增加，由于其回收所耗能量变得很大，所以是不好的。优选的为 0.5-15 重量份，更优选的为 1-15 重量份。

本发明中的各种成分的添加方法没有特别的限制，汇总加入法、分批加入法、连续加入法等不论哪一种可以采用。另外，在乳液聚合中，可以使用常用的乳化剂、聚合引发剂、电介质、聚合促进剂和螯合剂等。

另外，在本发明中，一段聚合、两段聚合或多阶段聚合的任何一种都可以采用，但是特别是在本发明共聚物胶乳的制法、凹版印刷用纸涂布组合物、以及压敏复写纸用粘合剂的组合物中，最好采用下述方法进行乳液聚合。

即，作为第一阶段，是将相对于全部单体的 3-40 重量%，最好 5-30 重量%的单体进行聚合，当第一阶段的聚合转化率达到 50%以上，最

好 70%以上时，再加入剩下的单体，使之完成实质上的聚合。

另外，特别是在添加单体之后添加部分链转移剂的方法中，最好按下列方法进行乳液聚合。

5 即，作为第一阶段，是将相对于全部单体的 3-40 重量%，最好为 5-30 重量%的单体或者该单体和一部分链转移剂加入并使之进行聚合，在第一阶段的聚合转化率达到 50%时，作为第二阶段，是将剩下的单体或第二阶段的单体和一部分链转移剂加入并使之进行聚合，在第二阶段的单体添加结束之后，加入另一部分链转移剂并继续进行聚合，最后使之完成实质上的聚合。

10 另外，特别是在单体中添加含或不含脂肪族共轭二烯单体(1)的有关方法中，最好按以下的方法进行乳液聚合。

15 即，作为第 1 阶段，是将含有相对于全部单体的 3-40 重量%的脂肪族共轭二烯单体(1)和乙烯系不饱和羧酸单体(2)的单体混合物加入并进行聚合，作为其后的第二阶段，是将含有 20-94 重量%的脂肪族共轭二烯单体(1)的单体混合物加入，其次作为第三阶段，是加入 3-40 重量%不含成分(1)的单体混合物并继续进行聚合，最后完成实质上的聚合。

20 作为用于本发明的乳化剂，可以示例的有：高级醇的硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基二苯基醚磺酸盐、脂肪族磺酸盐、脂肪族羧酸盐、非离子型表面活性剂的硫酸酯盐等的阴离子型表面活性剂或者聚乙二醇的烷基酯型、烷基苯基醚型、烷基醚型类的等的非离子表面活性剂，并且可以以一种或两种以上来进行使用。

25 作为引发剂，可以使用过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等水溶性引发剂，氧化还原系统引发剂或过氧化苯甲酰等油溶性引发剂。

30 通过采用上述制法，不仅可以控制微细凝固物的发生，而且可以得到聚合稳定性好的共聚合物胶乳，但是在该制法中，由于环内具有 1 个不饱和键的环状不饱和烃，在最终用途中会使其操作环境卫生不好，所以，在本发明中，通过该制造方法在使共聚物胶乳聚合之后，是将作为未反应物而残留的该化合物进行实质上(相对于 100 重量份共聚物胶乳(固体物质)为 0.5 重量以下，最好 0.1 重量份以下)去除的。

作为该化合物的去除方法，例如，可以通过已知的水蒸气蒸馏，

减压蒸馏、吹入惰性气体等方法加以去除。

另外，本发明是提供一种含有通过上述方法所制造的共聚物胶乳的各种粘合剂组合物。

5 例如，可作为纸张涂布用组合物、地毯挂里用粘合剂组合物、石棉纤维基体材料用粘合剂组合物，还有轮胎帘子线用粘合剂组合物、木材用粘合剂组合物、皮革用粘合剂组合物等来使用。

与本发明共聚物胶乳制法相关的涂布纸用组合物，是在该共聚物胶乳中与颜料、和根据需要而用的其它结合剂一起作为水性分散液来调制的。

10 这时，按固体物换算，相对于 100 重量份的颜料，可使用 2-100 重量份，最好 5-30 重量份的本发明的共聚物胶乳，0-30 重量份的其它结合剂。

15 这里，作为颜料，可列举的有：高岭(粘)土、滑石(粉)、硫酸钡、氧化钛、碳酸钙、氢氧化铝、氧化锌、镉光白等无机颜料，或者聚苯乙烯胶乳之类的有机颜料、而且这些可以单独使用或混合使用。

另外，作为其它的结合剂，可以使用淀粉、氧化淀粉、酯化淀粉等改性淀粉，大豆蛋白、酪朊等天然粘合剂、或者聚乙烯醇、聚醋酸乙烯胶乳、丙烯酸系胶乳等合成胶乳。

20 在调制本发明的纸张涂布用组合物时，根据需要还要可以加入其它助剂，例如分散剂(焦磷酸钠、聚丙烯酸钠、六偏磷酸钠等)、消泡剂(聚乙二醇、脂族酸酯、磷酸酯、硅油等)、均化剂(铺路油、双氰胺、尿素等)、防腐剂、抗水剂(甲醛、六甲烯胺(乌洛托品)、密胺树脂、尿素树脂、乙二醛等)、脱模剂(硬脂酸钙、石蜡乳浊油等)、荧光染料、提高颜料保水性改性剂(羧甲基纤维素、藻朊酸钠)等。

30 使本发明的纸张涂布用纸上涂布的方法，可用公知技术，例如，气刀式涂布机、刮涂式涂布机、辊式涂布机、棒材涂布机等涂布机进行涂布。另外，在涂布之后，要使表面进行干燥，并通过轧光等进行后整理。

本发明的地毯挂里用粘合剂组合物，是在上述共聚物胶乳中配合使用填充剂和/或其它添加剂而制得的。

其间，通常按固体物换算，相对于 100 重量份的共聚物胶乳，可使用 0-800 重量份的填充剂。

作为填充剂，可列举的有：碳酸钙、氢氧化铝、中空玻璃球、粘土、滑石(粉)、二氧化硅、炭黑等，这些填充剂可以单独使用或者结合使用。

作为其它的添加剂，可列举的有：通常添加的 PH 调节剂、乳化剂、稳定剂、硫化剂、硫化促进剂、防老剂、分散剂、消泡剂、防腐剂、增粘剂、着色剂、交联剂、交联助剂等。

在本发明中的石棉纤维基体材料用粘接剂组合物中，除上述共聚物胶乳之外，还可以添加通常所添加的填充剂、乳化剂、稳定剂、氧化防止剂、紫外线老化防止剂、硫化剂、硫化促进剂、分散剂、消泡剂、防腐剂、增粘剂、着色剂、交联剂、交联助剂等。

另外，与本发明组合物有关的凹版印刷用纸涂布组合物，是在上述共聚物胶乳中，将颜料、和根据需要而定的其它结合剂、增粘剂、助剂等一起作为水性分散液来进行调制的。

其间，按固体物换算，相对于 100 重量份的颜料，可配合 3-20 重量份，最好为 4-10 重量份的本发明的共聚物胶乳。

在此处，作为颜料，其它的结合剂、增粘剂、助剂可使用与上述相同的材料。

另外，在本发明中的压敏复写纸用显色剂组合物，是在上述共聚物胶乳中，配合使用颜料、显色剂、根据需要而定的其它增粘剂、助剂等来进行调制。

作为颜料，是通常用于涂布纸的重质碳酸钙、轻质碳酸钙、高岭土、烧结高岭土、氢氧化铝、滑石、二氧化硅粉、硫酸钡、氧化钛、缎光白、塑料染(颜)料等，并且可以以一种或两种以上结合进行使用。

作为显色剂，例如，可以使用酸性白土、活性白土、绿坡缕石、泡沸石、膨润石、高岭土等粘土物质、芳香族羧酸的金属盐以及酚树脂等、以及现在所用的全部显色剂。

作为其它的增粘剂，结合剂，例如，可以使用蛋白质类(明胶、白蛋白、酪蛋白等)、淀粉类(谷物淀粉、 α 化淀粉、氧化淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉等)、纤维素衍生物(羧甲基纤维素、羟丙基纤维

素、甲基纤维素等)水溶性天然高分子化合物。 , 聚乙烯醇、丙烯酰胺改性的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、马来酸共聚物等水溶性合成高分子化合物。

作为其它助剂, 可列举的有: 通常所添加的PH调节剂、乳化剂、
5 稳定剂、脱模剂、防老化剂、分散剂、消泡剂、防腐剂、着色剂、交联剂、交联助剂等。

本发明中的共聚物胶乳相对于 100 重量份颜料, 通常可以加入 5-40 重量份。

10 显色剂, 相对于 100 重量份的颜料, 通常使用 5-40 重量份。另外, 芳香族羧酸的金属盐或酚树脂之类的显色剂, 最好预先用球磨机、砂磨机等作成水性分散体来进行配合使用。

这样所调制的压敏复写纸用显色剂组合物, 采用常用的刮涂式涂布机、辊式涂布机、棒材涂布机、气刀式涂布机、帘流涂布机等涂布机将其涂布到纸张、合成纸张、合成薄膜等适当的基体材料上。

15 实施例:

下面, 列举实施例来更具体地说明本发明, 但是本发明并不限于这些实施例。另外, 实施例中的份和%均以重量为基准。并且实施例中的各种物理性能的测定均按下列方法进行。

反应器的污染

20 聚合之后用肉眼观察反应器内壁上的附着物, 并按下列标准进行评价:

0: 非常少

△: 少

×: 多

25 微细凝固物

用显微镜观察存在于胶乳中的数微米-50 微米的微细凝固物, 并按下列标准进行评价:

0: 非常少

△: 少

×: 多

30

凝胶含量

于室温干燥下制备胶乳薄膜。此后精确称取大约 1.0 克胶乳薄

膜，然后放入 400CC 甲苯中，放置 48 小时使其溶解并用 300 目的金属网过滤之后进行干燥、称量金属网上的甲苯不溶物质(凝胶)，并计算凝胶含量。

共聚物胶乳的聚合例 1

5 将 100 份水、0.3 份十二烷基苯磺酸钠、0.2 份碳酸氢钠、1.0 份过硫酸钾以及表 1 或表 2 所示的第一阶段的单体混合物、链转移剂、和环内含有一个不饱和键的环状不饱和烃装入 10 升高压釜中，并在 65℃ 下进行第一阶段的聚合。在第一阶段的乳液聚合转化率达到 70% 时，在 7 小时内连续添加第二阶段的单体混合物、链转移剂、
10 不饱和烃，并进行第二阶段的聚合。此后，为使聚合进行完全，再继续反应 3 小时并停止聚合。聚合的全部转化率为 98% 以上。将所得到的聚合物胶乳的 PH 值用氢氧化钠调至 8 之后，通过水蒸气蒸馏除去未反应单体和作为未反应物而残留着的不饱和烃，得到共聚物胶乳 1-13。

15 另外，表中插入“/”，其左边表示第一阶段的量，其右边表示第二阶段的量。

纸张涂布用组合物的调制

用共聚物胶乳 1-13，并根据下列各配方，用纯水调制成固体物质的浓度为 60% 的纸张涂布用组合物。对于所制得的纸张涂布用组
20 合物，测定其机械稳定性和流动性。

(配方)

高岭粘土	80 份
碳酸钙	20 份
改性淀粉	6 份
共聚胶乳	12 份(固体物质)

另外，市售的上等纸(64 克/米²)上，用涂抹布使上述组合物的涂布量为一面 10 克/米²来进行涂布·干燥，然后在辊温 50℃、线负荷为 70-80 公斤/厘米的条件下进行超级研光处理，从而得到涂布纸。

25 对于所制得的涂布纸，测定其 RI 湿粘附性、RI 干粘附性(RI Wet Pick, RI Dry Pick)、抗起泡性以及印刷光泽和气味情况。

机械稳定性

用パタースタビリティテスター(稳定测定器)使上述涂布用组

合物在其金属辊和橡胶辊之间进行混炼，并测定其机械断裂开始至橡胶辊上发生凝固物的时间(分)。

0: 30 分钟以上

△: 20 分钟以上，不足 30 分钟

×: 不足 20 分钟

流动性

在海格洛斯(ハーキュレス)高剪切型粘度计中，用ホブ F(测锤)，以 4000 转/分的转速测定纸张涂布用组合物的粘度，其粘度越低流动性越好。

RI 湿粘贴性(RI Wet Pick)

用肉眼判断以 RI 印刷机用水润湿进行印刷时的粘附程度，采用从 1 级(是最好的)到 5 级(是最差的)的五个级的评价方法。以 6 次的平均值来表示。

RI 干粘附性(RI Wet Pick)

除了不用水湿润之外，其余均按上述 RI 湿粘附的相同方法进行评价。

抗起泡性

对两面印刷涂布纸进行调湿(大约 6%)，再投入加热的油浴中，以发泡时的最低温度表示。

印刷光泽

用 RI 印刷机，使用市售的上胶印刷用红油墨，进行定速度印刷制成试样。按 JIS P-8142 的方法测定试样的印刷面的光泽。数值大的光泽好。

气味

除使纸张涂布用组合物的涂布量成为单面 20 克/米²外，其余均与上述涂布方法相同来进行涂布，并制得涂布纸。由所得到的涂布纸制成 10 厘米×10 厘米的试片，将 3 枚该试片放入可紧密栓塞的玻璃瓶中，在 50℃下放置 1 小时之后，取下栓塞判定气味的程度。

0: 有气味

△: 稍有气味

×: 几乎无气味

表 1

胶乳编号	实 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
丁二烯	3/24	2/28	5/25	4/30	2/33	4/36	7/38
苯乙烯	5/42	3/47	9/50	5/42	2/34.5	4/38	5/25
甲基丙烯酸甲酯	2/18	1/9	0.5/2.5	-/5	2/23		2/8
丙烯腈	-/3		0.5/2.5	1/9		2/13	
甲基丙烯腈		1/4					1/9
β -羟乙基丙烯酸酯	1/-		1/1	1/-	1/-		1/-
丙烯酰胺		2/-	1/-		1/-		
马来酸		2/-			1.5/-		
衣康酸	2/-		2/-	3/-		2/-	4/-
丙烯酸		1/-				-/1	

5

10

15

表 1(续)

	实 施 例						
胶乳编号	1	2	3	4	5	6	7
环戊烯	3/-	5/-	3/-	2/-	3/- 2/-	5/3	3/-
环己烯							
环庚烯							
环己烷							
α-甲基苯乙 烯二聚物	0. 3/-	-/0. 6	0. 1/0. 3	0. 1/0. 9	0. 1/0. 4	0. 3/-	0. 1/0. 4
叔一十二 烷基硫醇	-/0. 4					0. 1/0. 3	
萘品油烯							
			0. 3/-				
反应器的污染	0	0	0	0	0	0	0
微细凝固物	0	0	0	0	0	0	0
凝胶含量	35	25	38	49	60	82	78

5

10

15

表 2

胶乳编号	实 施 例		比 较 例			
	8	9	10	11	12	13
丁二烯	5/45	6/54	3/27	7/38	4/30	2/33
苯乙烯	4/37	3/26	6/51	6/37	5/42	2/34.5
甲基丙烯酸甲酯	1/4	1/5	1/4	1/9	-/5	2/23
丙烯腈		-/3	1/4		1/9	
甲基丙烯腈						
β -羟乙基丙烯酸酯	1/-		1/-		1/-	1/-
丙烯酰胺						1/-
马来酸	2/-	1/-				1.5/-
衣康酸			2/-	1/-	3/-	
丙烯酸	1/-	2/-		1/-		

5

10

15

表 2(续)

胶乳编号	实 施 例		比 较 例			
	8	9	10	11	12	13
环戊烯	2/-					
环己烯		4/-				
环己烷					2/-	
环甲苯						6/-
β -甲基苯乙烯二聚物 叔一十二烷基硫醇 萜品油烯	0.1/0.5	-/0.5	0.1/0.6	0.1/0.7	0.1/1.0	0.1/0.5
反应器的污染	0	0	×	×	△	△
微细凝固物	0	0	×	×	△	×
凝胶含量	78	85	48	83	59	69

5

10

15

表 3

	实 施 例									比 较 例			
胶乳 编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
-涂布 组成物													
机械稳 定性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	×	△	△
流动性 (CPS)	45	51	53	48	44	48	50	48	47	61	65	58	57
-涂布 纸物理 性质-													
RI 干 粘附性	3.2	2.9	2.5	2.0	1.8	1.5	1.3	1.3	1.2	3.3	2.2	2.2	2.1
耐起 泡性 (℃)	245	255	240	225	215	205	210	210	200	215	195	210	205
RI 湿 粘附性	1.8	1.5	1.2	1.8	2.2	2.0	3.1	3.1	3.4	2.3	3.5	2.2	2.8
气味	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	×	×	△
印刷 光泽 (%)	80	83	80	84	82	84	82	81	82	77	75	78	79

5

10

15

共聚物胶乳的聚合例 2

将 100 份水、0.6 份十二烷基苯磺酸钠、0.3 份碳酸氢钠、0.8 份过硫酸钾以及表 4 所示的第一阶段的单体混合物、链转移剂、环内具有一个不饱和键的环状不饱和烃装入 10 升高压釜中，并于 60℃ 下进行第一阶段的聚合反应。第一阶段的转化率达到 75% 时，在 6 小时内连续地加入第二阶段的单体混合物、链转移剂、不饱和烃，并于 70℃ 下进行第二阶段的聚合反应。然后，为了使聚合完成，再继续反应 3 小时后，聚合终止。聚合转化率总计为 98% 以上。用氢氧化钠将所得共聚物胶乳的 PH 值调至 8 然后，通过水蒸气蒸馏去除未反应单体和作为未反应物而残留着的不饱和烃，制得共聚物胶乳 14-20。

地毯挂里用粘合剂组合物的调剂

将共聚物胶乳 14-20 分别用氢氧化钠水溶液调制成 PH 值为 8.5。相对于 100 份(固体物质)调节了 PH 值的各个胶乳，分别加入 1.0 份的アロン T-40(东亚合成(株)制，低分子量聚丙烯酸钠)和 400 份重质碳酸钙作为分散剂，并加入 1.0 份的アロン A-20P(东亚合成(株)制，高分子量聚丙烯酸钠)作为增粘剂，用离子交换水将固体物质的浓度调至 75 重量%，便可得到粘度为 17000-20000 厘泊(BM 型旋转粘度计 12 转/分，#4 转子，20℃)的地毯挂里用粘合剂组合物。

将所得到的粘合剂组合物以 1200 克/米²的表现重量均匀地涂布在基布为聚丙烯裂膜丝、簇绒为 3.175mm 间距的尼龙-6 的簇绒地毯坯料的背面，再将 0.2377kg/m² 的黄麻机织布的贴里材料贴于其上，并在 120℃ 下干燥 20 分钟，最后得到以黄麻贴里的地毯。

用这些地毯，按 JIS10211 测定粘接力。

然后，对同法制成的地毯，在 20℃ 的离子交换水中浸渍 1 小时后，再将 JIS10211 测定粘接强度。

另外，先制成 10 厘米 × 10 厘米的试片，然后将该试片放入可以紧密栓塞的玻璃瓶中在 50℃ 下放置 1 小时，取下栓塞判断气味的程度。

0: 几乎无气味

△: 稍有气味

×: 有气味

结果示于表 5 中。

表 4

胶乳编号	实 施 例					比 较 例	
	14	15	16	17	18	19	20
丁二烯	16/24	15/28	9/51	12/48	14/56	13/35	9/51
苯乙烯	22/35	13/29.5	5/28	5/22	5/22	13/29.5	5/22
甲基丙烯酸甲酯		2/3				2/3	
丙烯腈			1/4	2/8			2/8
β -羟乙基丙烯酸酯	-/1	0.5/-			-/1	0.5/-	
马来酸	2/-			2/-	1/-	2/-	1/-
衣康酸			2/1				
丙烯酸		1/1		-/1	1/-		-/1

5

10

15

表 4(续)

	实 施 例					比 较 例	
胶乳编号	14	15	16	17	18	19	20
环戊烯	5/- 0.3/-	6/4	4/-	6/-	2/-		
环己烯							
α -甲基苯乙 烯二聚物							
正一十二烷基 硫醇							
叔一十二烷基 硫醇	-/0.4	-/0.4	0.1/0.6	-/0.7	-/0.5	-/0.3	-/1.0
反应器的污染	0	0	0	0	0	Δ	\times
微细凝固物	0	0	0	0	0	\times	\times
凝胶含量	50	52	58	62	67	72	63

5

表 5

	实 施 例					比 较 例	
胶乳编号	14	15	16	17	18	19	20
初期剥离强度 (千克/5 厘米)	3.9	4.0	4.1	4.0	4.2	3.7	3.8
初期抽线强度 (千克/5 厘米)	3.4	3.4	3.5	3.3	3.7	2.8	2.7
浸水后剥离强度 (千克/5 厘米)	2.3	2.1	2.1	2.2	2.0	1.8	1.9
浸水后抽线强度 (千克/5 厘米)	2.9	2.9	2.8	2.9	2.7	2.2	2.2
气味	0	0	0	0	0	Δ	\times

共聚物胶乳的聚合例 3

向 20 升高压釜中加入 100 份水、0.8 份十二烷基苯磺酸钠、0.3 份碳酸氢钠、0.9 份过硫酸钾、和表 6 中所示的第一阶段的单体混合物、链转移剂以及环内含有一个不饱和键的环状不饱和烃，在 65℃ 下进行第一阶段的聚合反应。在第一阶段的转化率达到 80% 时，在 8 小时内连续加入第二阶段的单体混合物、链转移剂和不饱和烃，并进行第二阶段的聚合反应。

此外，为完成聚合，再继续反应 3 小时后终止聚合。聚合的转化率总计为 98%。用氢氧化钠将制得的共聚物胶乳的 PH 值调至 8 之后，用水蒸气蒸馏去除未反应单体和作为未反应物而残留着的不饱和烃，从而便得到共聚物胶乳 21-26。

石棉纤维基体材料用粘合剂组合物的调制

对于各 100 份(固体物)的聚合物胶乳 21-26，加入 2 份锌白，1 份二丁基氨基二硫代甲酸锌、和 1 份アンチゲン S(苯乙烯化苯酚，住友化学社制)，再加入 0.3 份羧甲基纤维素作为增粘剂，用离子交换水调配固体物质成为 48.0 重量%，从而制成粘度为 1000-1300 厘泊(BM 型旋转粘度计，60 转/分，#3 转子，20℃)的石棉纤维基体材料用粘合剂组合物。

再用离子交换水将这些粘合剂组合物调至固体物质为 40.0 重量%，然后将其大约 2 克喷涂到长 100 毫米、宽 100 毫米、厚 20 毫米、重 3.0 克的棕榈石棉纤维的表面上，于 80℃ 下干燥 10 分钟。再在里面进行同样的喷涂，在 80℃ 下干燥 10 分钟。此后，再在 130℃ 下加热 15 分钟，促进交联并制成试片。

用这些试片，进行粘接强度和抗水粘接强度试验。其结果示于表 6 中。

粘接强度：是用英斯特朗型张力试验机测定的。

浸渍后粘接强度：将各个石棉试片于 20℃ 的离子交换水中浸渍后，再用英斯特朗型张力试验机测定。

表 6

	实 施 例				比 较 例	
胶乳编号	21	22	23	24	25	26
丁二烯	2/18	4/21	5/40	8/42	5/40	8/47
苯乙烯	7/59.5	10/57	3/30	7/39.5	4/39	6/35.5
甲基丙烯酸甲酯	1/9	0.5/4.5	2/18		1/9	
羟乙基丙烯酸酯	1/-	-/1		1/-		1/-
衣康酸	1/-			1/-		1/-
马来酸			2/-		2/-	
丙烯酸	1.5/-	2/-		1.5/-		1.5/-

表 6(续)

5

	实 施 例				比 较 例	
胶乳编号	21	22	23	24	25	26
环戊烯	3/-					
环己烯		5/5	5/-	4/-		
环己烷					5/-	
叔一十二烷基硫醇	-/0.5	0.1/0.3	0.1/0.8	0.2/1.0	0.1/0.9	0.2/1.2
反应器的污染	0	0	0	0	△	×
微细凝固物	0	△	0	0	×	×
凝胶含量	62	55	45	40	59	55
粘接强度 (公斤/厘米 ²)	3.5	1.1	3.3	3.9	2.7	6
浸渍后的粘接强度 (公斤/厘米 ²)	2.6	2.8	2.7	2.4	2.1	1.6

另外，下面将对第七项发明作具体说明。

保水性

用线材涂漆板将纸张涂布用组合物涂于市售的上等纸上。以刚涂布后的瞬间作为 0 秒开始测定从涂层的表面上变化到没有水分、

10

没有光泽时的时间, 将该值规定为保水性。该值越大其保水性越好。

凹版印刷适应性

使用大藏省印刷研究所式的凹版印刷机, 并采用网点凹版进行印刷, 计算半色调的疵点, 按 A 级(优)-D 级(差)的分类进行判断。

共聚物胶乳的调制

向 20 升的高压釜中加入 100 重量份水、0.4 份十二烷基苯磺酸钠、0.3 份碳酸氢钠、1.0 份过硫酸钾以及表 7 和表 8 所示的第一阶段的单体混合物、链转移剂、环含一个不饱和键的环状不饱和烃, 并于 70℃ 下进行第一阶段的聚合。当第一阶段的乳液聚合的转化率

达到 70% 时, 在 6 小时内连续加入第二阶段的单体混合物、链转移剂、不饱和烃, 并进行第二阶段的聚合。此后, 为完成聚合, 再继续进行直到聚合转化率达到 97% 时终止聚合。用氢氧化钠将得到的共聚物胶乳的 PH 值调至 8 之后, 用水蒸气蒸馏去除未反应单体和作为未反应物而残留着的不饱和烃, 最后得到共聚物胶乳 27-37。

另外, 表中 “/”, 其左边表示第一阶段、右边表示第二阶段。

纸张涂布用组合物的调制例 1

使用共聚物胶乳 27-29 和 34-35, 分别按下列配方用纯水调节固体物质的浓度为 60%, 并进行调制纸张涂布用组合物 1-5。制得的纸张涂布用组合物的流动性和保水性示于表 9 中。

(配方)	干重量份
1 号高岭土	80 份
重质碳酸钙	20 份
分散剂	0.5 份
氢氧化钠	0.2 份
共聚物胶乳	8 份
增粘剂	0.5 份

固体物质 60%

纸张涂布用组合物的调制例 2

使用共聚物胶乳 30-33 和 36-37, 分别按下列配方用纯水调节固体物质的浓度为 63%, 并进行调制纸张涂布用组合物 6-10。将所制得的纸张涂布用组合物的流动性和保水性示于表 10 中。

(配方)	干重量份
1号高岭土	80份
重质碳酸钙	20份
分散剂	0.5份
氢氧化钠	0.2份
共聚物胶乳	6.5份
氧化淀粉	2份

固体物质 63 %

凹版印刷用涂布纸的制作

用线材涂漆板将上述纸张涂布用组合物按单面 13 克/米²的涂布量涂布到市售的上等纸(64 克/米²)上, 并立刻用 140℃的热风干燥机进行干燥。再调湿后, 进行超级研光处理, 最后制得涂布纸。

5 将所制得的涂布涂纸的凹版印刷适应性列于表 9 和表 10 中

表 7

	实 施 例						
共聚物胶乳编号	27	28	29	30	31	32	33
丁二烯	5/40	7/41	8/42	15/45	6/54	3/57	11/59
苯乙烯	4/37	5/32	5/25	8/28	3/24	1/26	3/19
甲基丙烯酸甲酯	1/9	1/9	1/9	1/4	1/4	1/9	1/4
丙烯腈			-/5				
甲基丙烯腈					1/9		
β-羟乙基丙烯酸酯	1/-	-/2		-/1		1/-	
丙烯酰胺			2/-	1/-			
衣康酸	2/-		2/-	3/-	2/-	2/-	2/-
马来酸		2/-					1/-
甲基丙烯酸			1/-		-/2		
丙烯酸	1/-	1/-					

表 7(续)

	实 施 例						
胶乳编号	27	28	29	30	31	32	33
环戊烯 环己烯 环庚烯 环己烷	2/-	3/-	4/2	2/-	2/-	4/-	2/-
α -甲基苯乙 烯二聚物				0.5/-			
正一十二烷基 硫醇		0.2/-				0.1/-	0.2/-
叔一十二烷基 硫醇	-/0.5	-/0.3	0.1/0.3	-/0.3	0.2/0.8	-/0.5	-/0.9
微细凝固物	0	0	0	0	0	0	0
凝胶含量(%)	87	88	91	90	85	87	82

5

10

15

表 8

共聚物胶乳编号	比 较 例			
	34	35	36	37
丁二烯	3/22	8/42	9/51	9/51
苯乙烯	6/56	6/30	5/26	5/26
甲基丙烯酸甲酯	1/9	1/4	1/4	1/4
丙烯腈		-/5		
甲基丙烯腈				
β -羟乙基丙烯酸酯	1/-	1/-	1/-	1/-
丙烯酰胺				
衣康酸	2/-	2/-	1/-	2/-
马来酸		1/-	1/-	
甲基丙烯酸				
丙烯酸			1/-	1/-
环戊烯				
环己烯	4/-			
环庚烯				
环己烷				2/-
α -甲基苯乙烯二聚物		0.3/-		
叔一十二烷基硫醇	-/0.3	-/0.6	0.2/1.2	-/0.5
正一十二烷基硫醇				
微细凝固物	0	Δ	\times	Δ
凝胶含量(%)	85	88	86	87

表 9

胶乳编号	实 施 例			比 较 例	
	27	28	29	34	35
流动性(CPS)	45	45	47	46	51
保水性(秒)	13	13	14	13	9
凹版印刷适应性	A	A	A	C	B

表 10

	实 施 例				比 较 例	
胶乳编号	30	31	32	33	36	37
流动性(CPS)	48	47	46	47	54	54
保水性(秒)	14	13	13	14	10	11
凹版印刷适应性	B	B	B	B	B	B

下面对凹板印刷用纸涂布组合物作具体说明

发色性

在 5℃的气氛下，使市售的上层用纸与按本发明所制作的下层用纸进行叠合，用超级研光机压使其全面发色，并测定白色度随时间的变化。其数值低的发色性好。

共聚物胶乳的聚合

将 100 份水、0.4 份十二烷基苯磺酸钠、0.3 份碳酸氢钠、1.0 份过硫酸钾以及表 11 和表 12 中所示的第一阶段的单体混合物、链转移剂和不饱和烃装入 20 升高压釜中，于 70℃下进行第一阶段的聚合。当第一阶段的乳液聚合的转化率达到 70% 时，在 6 小时的时间内连续加入第二阶段的单体混合物、链转移剂、不饱和烃，进行第二阶段的聚合。此后，为了完成聚合，要再继续聚合直至聚合转化率为 97% 时终止聚合。用氢氧化钠将所制得的共聚物胶乳的 PH 值调至 5 之后，再用水蒸气蒸馏去除未反应单体和作为未反应物而残留着的不饱和烃，从而制得共聚物胶乳 38-47。

表中插入“/”，其左边表示第一阶段的量，右边表示第二阶段的量。

表 11

	实 施 例				
共聚物胶乳编号	38	39	40	41	42
丁二烯	3/27	6/36	6/44	3/22	3/27
苯乙烯	5/45	5/32	5/24	6/47	6/47
甲基丙烯酸甲酯	1/9	1/5	1/4	2/18	1/9
丙烯腈	-/7	2/10	2/13		0.5/4
衣康酸	2/-		2/-	2/-	
马来酸		2/-			1.5/-
丙烯酸	1/-	1/-			1/-
甲基丙烯酸			1/-		
环己烯	2/-	5/-	3/2	3/-	3/-
环己烷					
叔一十二烷基硫醇	0.1/0.1	0.1/0.2	0.1/0.1	0.1/0.1	0.1/0.5
凝胶含量(%)	88	85	91	82	63

表 12

	实 施 例			比 较 例	
共聚物胶乳编号	43	44	45	46	47
丁二烯	4/31	3/30	3/27	9/61	2/13
苯乙烯	4/31	4/44	5/45	2/15	9/63
甲基丙烯酸甲酯	2/13	1/4	1/9		1/4
丙烯腈	1/4	2/10	-/7	1/9	1/4
衣康酸			2/-	3/-	3/-
马来酸		1/-			
丙烯酸	2/8	1/1	1/1		
甲基丙烯酸					
环己烯	3/-	3/-		5/-	2/-
环己烷			2/-		
叔一十二烷基硫醇	0.1/0.2	0.1/0.7	0.1/-	0.1/0.5	0.1/0.1
凝胶含量(%)	81	52	93	84	77

显色剂组合物的制作

按照下面示出的配合，制备出显色剂配合组合物。而且，显色剂(酚醛树脂)是使用预先在球磨机中处理了 24 小时的物料。

重质碳酸钙	100 重量份(干燥的)
显色剂(酚醛树脂)	20
PVA	5
氧化淀粉	10
胶乳	10

固体物质 50 %

下层用纸制作

用金属丝刷(ワイセーバー)以 7 克/厘米²的涂布量将上述显色剂组合物在市售上等纸(64 克/米²)上进行单面涂布，并将其立刻放入 100℃的烘箱中进行干燥。并对该涂布纸进行调湿过夜，从而制成下层用纸。对于所制得的下层用纸要评价其发色性、RI 干粘附性(Dry Pick)和 RI 湿粘附性(Wet Pick)。其结果示于表 13 中。

表 13

		实 施 例					比 较 例				
		38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
发色性 (青)	30 秒	28.4	30.6	31.7	30.7	30.2	27.9	32.3	34.4	44.5	29.6
	60 秒	26.4	27.3	28.6	27.5	27.0	25.8	29.7	31.9	41.0	26.6
	1 日	18.1	18.6	18.6	18.8	18.3	17.5	19.4	21.2	23.8	18.3
RI 干粘附性		4.5	5.0	5.0	4.0	4.2	4.5	3.8	2.5	3.0	1.0
RI 湿粘附性		4.5	4.3	4.0	4.2	5.0	4.0	4.0	2.0	1.5	1.0

另外，对于本发明凹板印刷用纸涂布组合物具体说明于下。

共聚物胶乳的制作

将 100 份水、0.4 份十二烷基苯磺酸钠、0.3 份碳酸氢钠、1.0 份过硫酸钾以及表 14 和表 15 中所示的第一阶段的单体混合物、链转移剂和环内含一个不饱和键的环状不饱和烃装入 10 升高压釜中，于 65℃下进行第一阶段的聚合。当第一阶段的乳液聚合的转化率达到 65% 时，在 7 小时的时间内连续加入第二阶段的单体混合物、链转移剂、不饱和烃，进行第二阶段的聚合。此后在第二阶段的单体

添加完了之后，在 2 小时的时间内连续加入链转移剂、不饱和烃并继续聚合直至聚合转化率达到 97%时终止聚合。用氢氧化钠将所制得的共聚物胶乳的 PH 值调至 8 之后，通过水蒸气蒸馏去除未反应单体和作为未反应物而残留着的不饱和烃，从而制得共聚物胶乳 48-56。

5 表中插入“//”，其左侧表示第一阶段的量，中央表示第二阶段的量，右侧表示第二阶段的单体添加终了之后的量。

纸张涂布用涂料的调制(1)

使用共聚物胶乳 48-50 及 55，分别按下述配方，用纯水调成固体物质的浓度成为 62%，从而得到纸涂布用涂料。

10 (配方 I)

高岭粘土	80 份
重质碳酸钙	20 份
改性淀粉	5 份
共聚物胶乳	12 份(固体物质)

固体物质 62%

另外，用上胶涂层刷按照使上述组合物的涂布量为一面 13 克/米²的要求，在市售的上等纸(64 克/米²)上进行涂布·干燥，然后，在辊温为 50℃、线压力为 70-80 公斤/厘米的条件下进行超级研光机处理，从而制得涂布纸。

15 对于所制得的涂布纸，测定其 RI 湿粘附性、RI 干粘附性、抗起泡性。

纸张涂布用涂料的调制(II)

使用共聚物胶乳 51-54 及 56，基于下列各配方用纯水调成固体物质的浓度为 62%制得纸涂布用涂料。

20 (配方 II)

高岭粘土	60 份
重质碳酸钙	40 份
改性淀粉	6 份
共聚物胶乳	10 份(固体物质)

固体物质 62%

用上胶涂布刷按照使上述组合物的涂布量为单面 10 克/米²的要求，在市售的上等纸(64 克/米²)上进行涂布，干燥，然后，在辊温

为 50℃、线压力为 70-80 公斤/厘米的条件下进行超级研光机处理，从而制得涂布纸。

对于所制得的涂布纸测定其 RI 湿粘附性(RI Wet Pick)、RI 干粘附性(RI Dry Pick)、抗起泡性。其结果示于表 16 中。

表 14

共聚物胶乳编号	实 施 例					
	48	49	50	51	52	53
丁二烯	3/27/-	5/30/-	5/30/-	4/36/-	4/36/-	4/44/-
苯乙烯	4/32/-	5/32/-	6/32/-	4/37/-	4/37/-	3/31/-
甲基丙烯酸甲酯	2/18-	2/13/-	2/13/-	-/5/-	-/5/-	1/9/-
丙烯腈		2/6/-	2/6/-	1/9/-	1/9/-	-/3/-
甲基丙烯腈	1/9/-					
β-羟乙基丙烯酸酯	1/-/-			-/1/-	-/1/-	2/-/-
丙烯酰胺		-/1/-	-/1/-			
马来酸	1/-/-			2/-/-	2/-/-	

表 14(续)

共聚物胶乳编号	实 施 例					
	48	49	50	51	52	53
衣康酸		2/-/-	2/-/-			2/-/-
丙烯酸	2/-/-			1/-/-	1/-/-	-/1/-
甲基丙烯酸		-/1/-	-/1/-			
环戊烯	4/-/-					
环己烯		3/2/-	3/2/2	6/-/2	6/-/2	4/-/-
环庚烯						
环己烷						
叔一十二烷基	0.05/0.	0.1/0.7	0.1/0.7	-/0.9/0.1	-/0.9/0.1	-/0.5/
硫醇	5/0.05	/0.1	/0.1			0.1
α-甲基苯乙烯						
二聚物						0.3/-/-

表 15

共聚物胶乳编号	实 施 例	比 较 例	
	54	55	56
丁二烯	5/47/-	5/30/-	4/36/-
苯乙烯	6/29/-	6/32/-	4/37/-
甲基丙烯酸甲酯	1/2/-	2/13/-	-/5/-
丙烯腈	1/4/-	2/6/-	1/9/-
甲基丙烯腈			
β -羟乙基丙烯酸酯	1/1/-		-/1/-
丙烯酰胺		-/1/-	
马来酸			2/-/-
衣康酸	3/-/-	2/-/-	
丙烯酸			1/-/-
甲基丙烯酸		-/1/-	
环戊烯	3/-/2		6/2/-
环己烯			
环庚烯			
环己烷			
叔一十二烷基硫醇	0.05/1.0/0.3	0.1/0.7/0.1	-/0.9/0.1
α -甲基苯乙烯二聚物			

表 16

共聚物胶乳编号	实 施 例			比 较 例	实 施 例				比 较 例
	48	49	50	55	51	52	53	54	56
涂料配方	I	I	I	I	II	II	II	II	II
RI 干粘附性	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
RI 湿粘附性	1.0	1.0	1.0	4.0	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0
抗起泡性(°C)	240	230	235	200	235	230	225	220	205

5

另外,除了将在第二阶段的单体添加完了之后所添加的链转移剂添加到第二阶段的聚合中,和在第二阶段的单体添加完了之后不

使用链转移剂之外，其余按与 49 号共聚物胶乳的调制完全相同的方法操作来制取共聚物胶乳，该共聚物胶乳与使用 49 号胶乳的体系相比其耐起泡性和 RI 湿粘附性(RI Wet Pick)均是低劣的。

另外，下面是对本发明压敏复写纸用的显色剂组合物的具体说明。

耐上胶辊污染性

将涂布纸试样(未经超级研光机处理的)重叠到聚酯薄膜上，以使涂布面互相连接，然后 120-130℃ 的 200 公斤的热辊进行加压。用肉眼判断附着的聚酯薄膜上的污染，从而评价其耐上胶辊的污染性。

1.0(污染少，良好)-5.0(污染多，不良)

共聚物胶乳的制备

向 10 升高压釜中加入 100 重量份水、0.4 份十二烷基苯磺酸钠、0.3 份碳酸氢钠、1.0 份过硫酸钾以及示于表 17 中的第一阶段的单体混合物、链转移剂、环内含一个不饱和键的环状不饱和烃，并于 65℃ 下进行第一阶段的聚合。当第一阶段的乳液聚合的转化率达到 70% 时，6 小时的时间内，连续加入第二阶段的单体混合物、链转移剂并进行第二阶段的聚合。此后经 1 小时连续加入第三阶段的单体混合物和链转移剂并进行第三阶段的聚合。为了完成聚合，还要继续进行聚合反应，并在聚合转化率为 98% 时终止聚合。用氢氧化钠将所制得的共聚物胶乳的 PH 值调至 8，然后用水蒸气蒸馏去除未反应的单体和作为未反应物而残留着的不饱和烃，从而制得共聚物胶乳 57-58。

关于共聚物胶乳 59，除了把环己烯改变为环己烷之外，其余是按与共聚物胶乳 58 相同方法进行聚合。以下，按照与共聚物胶乳 58 相同的方法制得共聚物胶乳 59。

另外，表中插入“//”其左侧表示第一阶段的量，中央表示第二阶段的量，右侧表示第二阶段的单体添加終了之后的量。

纸涂布用涂料的调制(I)

用共聚物胶乳 57，按照下列各配方，用纯水调节固体物质的浓度为 62%，从而制得纸张涂布用涂料。

(配方 I)

高岭粘土	80 份
重质碳酸钙	20 份
改性淀粉	5 份
共聚物胶乳	12 份(固体物质)
固体物质 62%	

另外, 用上胶涂布刷按使上述组合物的涂布量为单面 13 克/米²的要求, 在市售的上等纸(64 克/米²)上进行涂布, 干燥, 从而制得涂布纸。对于所制得的涂布纸进行耐上胶辊污染性的评价。

5 其次, 在辊温为 50℃、线压力 70-80 公斤/厘米的条件下进行超级研光机处理, 然后, 测定 RI 干粘附性(RI Dry Pick)纸张涂布用涂料的调制(II)

使用共聚物胶乳 58、59, 按照下列各配方, 用纯水调节固体物质的浓度为 62%, 从而制得纸张涂布用涂料。

10 (配方 II)

高岭粘土	60 份
重质碳酸钙	40 份
改性淀粉	6 份
共聚物胶乳	10 份(固体物质)
固体物质 62%	

另外, 用上胶涂布刷按使上述组合物的涂布量为单面 10 克/米²的要求在市售的上等纸(64 克/米²)上进行涂布, 干燥, 从而制得涂布纸。对于所制得的涂布纸进行耐上胶辊污染性的评价。

15 另外, 将所得到的涂布纸在辊温为 50℃、线压力 70-80 公斤/厘米的条件下进行超级研光机处理, 然后, 测定 RI 干粘附性(RI Dry Pick)其结果示于表 18 中。

20 并且, 除了将在第二阶段的单体添加结束之后所添加的单体添加到第一阶段或第二阶段以外, 配制单体组成与 57 号共聚物胶乳相同的共聚胶乳, 与使用 57 号胶乳的体系相比, 其 RI 干粘附性(RI Wet Pick)和耐上胶辊污染性是低劣的。

表 17

共聚物胶乳编号	实施例	比较例	
	57	58	59
丁二烯	5/25/-	5/35/-	5/35/-
苯乙烯	7/33/5	3/25/7	3/25/7
甲基丙烯酸甲酯	1/4/10	1/6/3	1/6/3
丙烯腈	1/4/-	1/8/1	1/8/1
甲基丙烯腈			
β -羟乙基丙烯酸酯	1/-/-	2/-/-	2/-/-
丙烯酰胺	1/-/-		
马来酸	-/1/-		
衣康酸		2/-/-	2/-/-
丙烯酸	-/1/-		
甲基丙烯酸		-/-/1	-/-/1
环戊烯	4/-/-		
环己烯		6/-/-	
环己烷			6/-/-
叔一十二烷基硫醇	-/0.5/0.1	-/0.5/0.2	-/0.5/0.2
α -甲基苯乙烯二聚物	0.2/-/-		

5

表 18

共聚物胶乳编号	实施例		比较例
	57	58	59
凝胶含量	48	78	83
涂料配方	I	II	III
RI 干粘附性	2.5	1.3	2.3
耐上胶辊污染性	1.3	2.3	2.6